

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

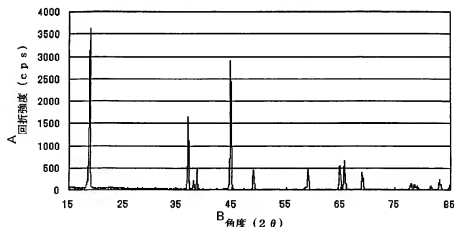
(10) 国際公開番号  
WO 03/044881 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, C01G 53/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12171
- (22) 国際出願日: 2002年11月21日 (21.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-358017  
2001年11月22日 (22.11.2001) JP
- (71) 出願人/米国を除く全ての指定国について: 株式会社  
ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION)  
[JP/JP]: 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目  
3番21号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人/米国についてのみ: 塩崎 竜二 (SH-  
IOZAKI, Ryuji) [JP/JP]: 〒569-1115 大阪府 高槻市 古  
曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポ  
レーション内 Osaka (JP). 藤井 明博 (FUJII, Akihiro)  
[JP/JP]: 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目3番  
21号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka  
(JP). 岡部 一弥 (OKABE, Kazuya) [JP/JP]: 〒569-1115  
大阪府 高槻市 古曽部町二丁目3番21号 株式会  
社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 温田 敏之  
(NUKUDA, Toshiyuki) [JP/JP]: 〒569-1115 大阪府 高槻  
市 古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコー  
ポレーション内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo): 〒107-6029 東京都  
港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル29階  
信栄特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

A...DIFFRACTION INTENSITY (cps)  
B...ANGLE (2θ)

(57) Abstract: A positive electrode active material for a lithium secondary cell having a high energy density and excellent in charging/discharging cycle performance, and a lithium secondary cell having a high energy density and excellent in charging/discharging cycle performance are disclosed. A positive electrode active material for a lithium secondary cell is characterized in that the composition of the active material is  $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  (where a, b, and c are values of a point (a, b, c) on a side of or inside a quadrilateral ABCD having vertices A(0.5, 0.5, 0), B(0.55, 0.45, 0), C(0.55, 0.15, 0.30), and D(0.15, 0.15, 0.7)) on a ternary state diagram showing the relationship among a, b, and c, and satisfy the expressions  $0.95 < x/(a+b+c) < 1.35$ ) and in that the active material contains a composite oxide having an  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  structure. The lithium secondary cell comprises this active material.

[続葉有]

WO 03/044881 A1



(81) 指定国/国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受理の際には再公開される。

(84) 指定国/広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を得ることのできるリチウム二次電池用正極活物質、及び、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供する。

組成式:  $\text{Li}_x\text{Mn}_z\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  (但し、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  は、その関係を示す三元状態図上において、( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) が点 A (0.5, 0.5, 0) と点 B (0.55, 0.45, 0) と点 C (0.55, 0.15, 0.30) と点 D (0.15, 0.15, 0.7) とを頂点とする四角形 ABCD の線上または内部に存在する範囲の値であり、 $0.95 < x / (a + b + c) < 1.35$  である) で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有する複合酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質、及び、これを用いたリチウム二次電池。

## 明 細 書

リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池に関する。

## &lt;背景技術&gt;

リチウム二次電池に代表される非水電解質電池は作動電圧が高く、高いエネルギー密度を有することから小型携帯端末や移動体通信装置等への電源として広く使用されている。リチウム二次電池用正極活物質には、リチウムの挿入・脱離の繰り返しによっても結晶構造が安定で、かつ可逆的な電気化学的容量が大きいことが要求される。

現在、リチウム二次電池の正極活物質として、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiCoO}_2$ 複合酸化物（以下、 $\text{LiCoO}_2$ と略す）が主に使用されている。 $\text{LiCoO}_2$ は、4Vという高い作動電位でリチウムイオンを安定的に挿入・脱離でき、かつ、 $\text{Li}$ イオンの挿入・脱離の繰り返しによっても結晶構造が安定に存在するため、高いエネルギー密度を示すと同時に優れた充放電サイクル性能を示す。

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ の構成元素であるコバルトは希少元素であり、価格が高いため、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiNiO}_2$ 複合酸化物（以下、 $\text{LiNiO}_2$ と略す）を用いる検討が数多くなされている。 $\text{LiNiO}_2$ も $\text{LiCoO}_2$ と同様 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 構造を有し、作動電位幅もほとんど変わらないことから、高い電気化学的性能が期待される。非特許文献1には、 $\text{Li}$ 引き抜き量と結晶格子との関係が粉末エクス線回折法によって検討されている。これによれば、200mAh/gまでの充放電深度においては正極からの $\text{Li}$ の脱離によっても層間隔が安定に保持されることが報告されている。しかしながら、このような深度の充

放電を繰り返した場合には急激に放電容量が低下するといった問題があった。

この問題を解決する手段として、 $\text{LiNiO}_2$  構造の  $\text{Ni}$  サイトの一部を異種元素で置換する技術が広く一般に検討されている。例えば、特許文献 1 には、前記  $\text{Ni}$  サイトの一部を  $\text{Co}$  や  $\text{Al}$  等の元素で実質的に最大 20 % 程度置換することで、充放電性能と熱安定性を向上させる技術が開示されている。しかしながら、この技術によれば、充放電サイクル性能や熱安定性はやや改善されるものの、依然として  $\text{LiCoO}_2$  に比べて充放電サイクル性能や熱安定性は充分なものではなかった。

また、前記  $\text{Ni}$  サイトの一部を  $\text{Mn}$  で置換した  $\text{Li-Mn-Ni}$  系複合酸化物や、 $\text{Mn}$  及び  $\text{Co}$  で置換した  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  系複合酸化物を用いる検討も数多くなされている。

$\text{Li-Mn-Ni}$  系複合酸化物に関する技術としては、例えば特許文献 2 ~ 4 に報告されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらいずれの技術を用いた場合でも、作動電位を 4 V 付近としたときの電気化学的容量は  $\text{LiNiO}_2$  と比較して大きく低下するばかりでなく、充放電サイクル性能や高率放電性能も充分でないといった問題があった。

また、 $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  系複合酸化物に関する技術としては、例えば特許文献 5 ~ 12 に、前記  $\text{Li-Mn-Ni}$  系複合酸化物と比較して高いエネルギー密度を示すことが報告されている。これらの報告にある  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  系複合酸化物の組成は 6 b サイトに占める  $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  比率がいずれも低く、 $\text{Ni}$  が主たる成分となっている。ここで 6 b サイトとは原子位置を記載する Wyckoff 位置を意味している。

一方で、最近  $\text{Mn}$  と  $\text{Co}$  の 6 b サイトに占める含有比率が高く、なおかつ両者が極めて均一に混合された前駆体を使用して  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物を作製する技術が非特許文献 2、非特許文献 3 に報告されている。ここに紹介さ

れている  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  においては、6b サイトを占有する Mn と Ni と Co とが規則的に配列することで超格子構造を形成し、そのために結晶構造が安定となるとされている。そのため、高い電圧においても相変化を伴わずに Li を脱離することができる。また Li 脱離後の c 軸間の酸素反応が緩和されるためか、熱的安定性にも優れた特性を示すことがわかっている。また、Mn を結晶格子内に含むにもかかわらず、これを用いてリチウム二次電池を構成したとき、スピネルマンガン材料において認められるような、電解質中への Mn の溶出現象がほとんど観察されないことも明らかになっている。これは Mn が 4 価であることで、Mn 配位子場において Jahn-Teller 歪みがないことを意味しているものと考えられる。したがって、Mn の溶出現象に起因して負極の抵抗が増加するといった問題をはじめとする電池性能への悪影響が低減されるといった有利な面もある。

しかしながら本発明者らの検討によれば、これらの技術によっても、多数回の充放電サイクルを繰り返すと放電容量がやはり低下するといった問題があり、充放電サイクル性能をさらに向上させる技術が求められていた。

(非特許文献 1)

小槻 (T.Ohzuku)、上田 (A.Ueda)、永山 (M.Nagayama)、「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J.Electrochem.Soc.)」,(米国), 1993 年, 第 140 巻第 7 号, p. 1862-1870

(非特許文献 2)

小山 (Y.Koyama)、田中 (I.Tanaka)、安達 (H.Adachi)、牧村 (Y.Makimura)、藪内 (N.Yabuuchi)、小槻 (T.Ohzuku)、「第 4 2 回電池討論会予稿集」,(日本), 2001 年, p. 50-51

(非特許文献 3)

牧村 (Y.Makimura)、藪内 (N.Yabuuchi)、小槻 (T.Ohzuku)、小山 (Y.Koyama)、「第 4 2 回電池討論会予稿集」,(日本), 2001 年, p. 52-53

(非特許文献 4)

C. S. ジョンソン (C.S.Johnson), S. D. コルテ (S.D.Korte), J. T. ヴ

オーギー (J.T.Vaughey), M. M. サッカレー (M.M.Thacherey), T. E. ヴォ  
フィンガー (T.E.Vofinger), Y. サオーホーン (Y.Shao-Horn), S. A. ハック  
ニー (S.A. Hackney), 「ジャーナル・オブ・パワー・ソース (J. Power Sources)」,  
(オランダ), 1999年, 第81-82巻, p. 491-495

(非特許文献5)

沼田 (K.Numata)、佐々木 (C.Sasaki)、山中 (S.Yamanaka), 「ケミストリー・  
レターズ (Chemistry Letters)」, (日本), 1997年, p 725-726

(特許文献1)

特開平9-231973号公報

(特許文献2)

特許第3008793号公報

(特許文献3)

特許第3047693号公報

(特許文献4)

特許第3064655号公報

(特許文献5)

特開2000-260480号公報

(特許文献6)

特開2000-260479号公報

(特許文献7)

特開2000-268878号公報

(特許文献8)

特開2000-353525号公報

(特許文献9)

特開平10-255846号公報

(特許文献10)

特開平8-37007号公報

(特許文献 11)

特開 2000-58068 号公報

(特許文献 12)

特開 2000-277151 号公報

(特許文献 13)

特開平 11-317224 号公報、

(特許文献 14)

特開 2000-3706 号公報

(特許文献 15)

特開平 11-312519 号公報

(特許文献 16)

特開平 11-307093 号公報

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を得ることのできるリチウム二次電池用正極活物質、及び、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供することである。

#### < 発明の開示 >

上記問題点に鑑み、本発明者らはリチウム二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう）として  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  系複合酸化物について鋭意検討するなかで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$  組成中において同じ  $\text{b}$  サイトに位置する  $\text{Mn}$  元素、 $\text{Ni}$  元素及び  $\text{Co}$  元素の組成と、共存して生成する  $\text{Li}-\text{Mn}$  化合物の量、複合酸化物粒子の物性やその形態との関係に着目し、その電気化学的特性について詳細な検討を行った。

その結果、特定の組成および物性を有する複合酸化物をリチウム二次電池用正極活物質として使用することによって、高い放電電圧と高い電気化学的容量を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本

発明に至った。すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

(1) 組成式； $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ （但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、その関係を示す三元状態図上において、 $(a, b, c)$ が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.55, 0.45, 0)と点C(0.55, 0.15, 0.30)と点D(0.15, 0.15, 0.7)とを頂点とする四角形ABCDの線上または内部に存在する範囲の値であり、 $0.95 < x/(a+b+c) < 1.35$ である）で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する複合酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

(2) 前記複合酸化物は、 $Li_2MnO_3$ を含有し、且つ、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折線図において、 $2\theta = 18.6 \pm 0.3^\circ$ における回折線強度(m)に対する $2\theta = 21 \pm 1.5^\circ$ における回折線強度(s)の比(s/m)が0.04未満であることを特徴とする前記(1)記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(3) 前記複合酸化物は、 $N_2$ 吸着法によるBET比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(4) 前記複合酸化物は、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している粒子からなり、前記一次粒子は、最短辺に対する最長辺の寸法比が2以下である略直方体形状であって、且つ、前記一次粒子は、その平均直径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(5) 前記複合酸化物は、前駆体とLi化合物とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、遷移金属元素としてMn、Ni及び必要に応じてCoを有し、且つ、 $\beta-Ni(OH)_2$ 型結晶構造を有する化合物を主として含むことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のリチ



ウム二次電池用正極活物質。

(6) 前記複合酸化物は、遷移金属元素としてMn及びNiを有する前駆体と、Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>型結晶構造を有する化合物を主として含むことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(7) 前記Co化合物からなる前駆体は、酸化物又は炭酸化合物塩であることを特徴とする前記(6)記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(8) 前記Li化合物は、LiOHであることを特徴とする前記(5)～(7)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いた正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を用いた負極とを具備したリチウム二次電池。

本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質が含有するLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物(組成式; $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ )の組成範囲を三元状態図として図1に示す。

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有するLiMO<sub>2</sub>型複合酸化物を含有する。一般に、上記で規定した組成範囲の複合酸化物を作製した場合、目的とするLiMO<sub>2</sub>型結晶構造を有する複合酸化物に加え、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>に帰属される物質が共存して生成する。前記Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>は、単独では4V付近の電位において電気化学的に不活性な物質であるが、前記LiMO<sub>2</sub>型複合酸化物が前記Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>と共存していることにより、電極材料としてリチウムイオンの挿入・脱離反応の可逆性を向上させる働きを持つ。この機構については必ずしも明らかではないが、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の存在が充放電に伴う結晶格子の膨張収縮を緩和するなどの作用を及ぼし結晶構造を安定にする働きを有しているためと考えられる。共存して生成するLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の比率は、原料に用いる遷移金属元素中のMn元素比率が高いほど多く含まれる傾向がある。また、複

合酸化物中のMn元素比率を高くすると、電気化学的理論容量が若干低下する。これは、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の $\text{LiMO}_2$ 型 $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物からLiが脱離する反応に伴う電荷補償はNi又はCoの価数変化によって行われる一方 $\text{Mn}^{4+}$ の価数は変化しないからである。しかしながら、Mn元素比率を高くしても、放電反応が高い電位で進行するといった特徴が失われることがないため、エネルギー密度の高い正極活性物質とすることができる。さらに、複合酸化物中のMn元素比率を高くすることにより、充電状態においても高い熱安定性を有する正極活性物質とすることができる。以上の観点から、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ において $a/(a+b) \geq 0.5$ とすることが必要である。逆にこの値が0.5未満であると、共存する $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の量が少なくなるので結晶系は均一なものとなるものの、リチウムイオンの挿入・脱離反応の可逆性を十分に高いものとすることができない。この値を0.5以上とすることにより、特にリチウムイオンの挿入・脱離反応を高率で行わせた場合の可逆性を顕著に向上させることができる。

一方、複合酸化物中のMn元素比率を高くしすぎると、 $\text{LiMO}_2$ 型結晶構造は $\text{LiMnO}_2$ 相に近づくことで、Mn原子が結晶構造内で非常に不安定な配位子場を形成するためか、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相がエックス線回折図上、明確に観測される程度に多く含まれる結果となる。そのような場合、4V付近での電気化学的容量が低下するばかりではなく、リチウムイオンの挿入・脱離反応に伴う可逆性の向上効果についてもほとんど認められなくなる。この観点から、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ において $a/(a+b+c) \leq 0.55$ とすることが必要である。この値が0.55を超えると、エックス線回折図上 $21^\circ$ 付近（実際的には $21 \pm 1.5^\circ$ ）に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相の(020)面及び(110)面に由来する回折線が、多くの場合重なるように、しかし明確に観察されるようになる。

ところで、複合酸化物中のNiの元素比が低すぎると、複数の結晶系が共存した材料となる傾向がある。この現象は、 $\text{LiMnO}_2$ と $\text{LiCoO}_2$ とが安定な固

溶体を形成しないことから理解できる。この観点から、 $b / (a + b + c) \geq 0.15$ とすることが必要である。

従って、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  において、遷移金属の組成範囲を三元状態図上において、 $(a, b, c)$  が点 A  $(0.5, 0.5, 0)$  と点 B  $(0.55, 0.45, 0)$  と点 C  $(0.55, 0.15, 0.30)$  と点 D  $(0.15, 0.15, 0.7)$  とを頂点とする四角形 ABCD の線上または内部に存在する範囲の値とすることにより、特にサイクル性能に優れたリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

上記組成の中でも、好ましくは、 $c / (a + b + c) \geq 0.5$  とすることによって、特にエネルギー密度が高く、良好な高率充放電サイクル性能を兼ね備えた性能を発揮できる正極活物質とすることができる。

また、本発明は、前記複合酸化物は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有し、且つ、 $\text{CuK}\alpha$  線を使用した粉末エックス線回折線図において、 $2\theta = 18.6 \pm 0.3^\circ$  の回折線強度 (m) に対する  $2\theta = 21 \pm 1.5^\circ$  における回折線強度 (s) の比 (s/m) が 0.04 未満であることを特徴としている。

先述したように、本発明で規定する Mn、Ni、Co の規定する範囲内では、 $\text{LiMO}_2$  型結晶構造物に加えて  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相が若干存在する。この  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は、非特許文献 4 に記載されているように、Li 相と  $(\text{LiMn}_2)$  相が O (酸素原子) を介して交互に積層した構造を取っており、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  と同構造を有している。したがって前記  $\text{LiMO}_2$  型結晶構造物と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  とは近いエックス線回折線パターンを示すが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  では  $2\theta = 21^\circ$  付近 (実際的には  $21 \pm 1.5^\circ$ ) に  $(020)$  面と  $(110)$  面に由来する弱い回折線を示す。エックス線回折図におけるこれらの回折線が  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相の存在の指標となる。

本発明者らは、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の存在の指標となるこれらの回折線である  $2\theta =$

21° 付近（実際的には  $21 \pm 1.5^\circ$ ）における回折線強度（s）の、 $2\theta = 18.6^\circ \pm 0.3^\circ$  における回折線強度（m）に対する比（s/m）が 0.04 未満である場合においてこれを用いたリチウム二次電池が高い充放電サイクル性能を発揮することを見出した。この作用機構については必ずしも明らかではないが、強度比 s/m の値が 0.04 を下回る場合には  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相は、リチウムの挿入・脱離反応に伴う  $\text{LiMO}_2$  型結晶構造相の結晶構造変化に対して悪影響を与えないか又は良好な影響を与えていると考えられる。一方、強度比 s/m の値が 0.04 以上である場合には、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相による悪影響が優る結果となり、これを用いたリチウム二次電池の充放電サイクル性能が低下する結果となると考えられる。

また、 $2\theta = 21^\circ$  付近のピークが観察されない場合は、回折線強度（s）が 0 となり、強度比 s/m の値が 0 となるが、これも、強度比 s/m の値が 0.04 未満の範囲として包含されるものである。

なお、本発明では  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相と  $\text{LiMO}_2$  相を別個のものとして説明しているが、エックス線回折線強度の関係から考えて、両者が固溶状態で共存している可能性も示唆されている。

また、本発明は、前記複合酸化物は、 $\text{N}_2$  吸着法による BET 比表面積が  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴としている。

前記複合酸化物の比表面積を  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上とすることにより、活物質粒子と電解液との接触が良好となり、 $\text{Li}$  イオンの移動が活物質の二次粒子内部で律速されることがないため、好ましい。これにより、特に、充放電サイクル性能に優れた正極活物質とすることができる点で好ましい。なかでも、比表面積を  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上とすると、高い放電電圧及び高い電気化学的容量並びに高い充放電サイクル性能を示すリチウム二次電池用正極活物質とすることができる点でより好ましい。

また、前記複合酸化物は、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している粒子か

らなり、前記一次粒子は、最短辺に対する最長辺の寸法比が2以下である略直方体形状であって、且つ、前記一次粒子は、その平均直径が0.6  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

上記一次粒子径が0.6  $\mu\text{m}$ 未満であったり、一次粒子形状を直方体とみなしたときの最短辺に対する最長辺の寸法比が2を超えるものは、前駆体の熱処理工程における固相反応が十分に進行していないことを示すものであり、このような材料をリチウム二次電池の正極活物質として用いると、電気化学的性能が低下するうえ、表面積が大きすぎるものとなるため、電解質との接触面積が過度に増加するので、電解質との副反応を誘発しやすくなる。

また、前記複合酸化物は、前駆体とLi化合物とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、遷移金属元素としてMn、Ni及び必要に応じてCoを有し、且つ、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を有する化合物を主として含むものとするのが好ましい。あるいは、遷移金属元素としてMn及びNiを有し $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を有する化合物の前駆体と、Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものとしてもよい。

本発明に係る組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ で表される複合酸化物の組成は、6bサイト中に占めるMn比率が比較的高いものである。本発明者らは、熱処理前の少なくともMn及びNiを含む前駆体を $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を主として含むものとするので、実に驚くべき事に、特に高い結晶化度を持つ $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物が作製でき、優れた電気化学的諸特性を発揮するリチウム二次電池用正極活物質が得られることを見いだした。

かくして、熱処理前の前駆体の結晶構造は重要である。前駆体材料中に、Mn化合物またはNi化合物が単独で分離相を形成している場合には、熱処理時に金属元素同士の固相反応の進行が妨げられ、結晶性の高い複合酸化物を形成させることが困難となる虞があるので、前駆体を構成する遷移金属元素(Mn、Ni、Co)のうち、少なくともMnとNiとは均一な結晶構造を構成しているものと

することが好ましい。また、前駆体を構成する遷移金属元素が均一な結晶構造をとっている場合であっても、それが $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造を多く含むものである場合には放電容量が低下する傾向があるので、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造物の含有量を少ないものとするのが好ましい。 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ を主として含む前駆体のCuK $\alpha$ 線を用いたエクス線回折図は、 $20^\circ$ 付近に強いメインのピークが観察される。一方、前駆体中に $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造が多く含まれるものは、前記ピークその他、 $10^\circ$ 付近と $22^\circ$ 付近に特徴的な回折ピークが現れるようになる。逆に、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ を主として含む前駆体では、前記 $20^\circ$ 付近のピークをフルスケールとしてエクス線回折図を描画したとき、 $10^\circ$ 付近と $22^\circ$ 付近のピークは実質的に認められないものとなる。このような $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造を多く含む化合物を前駆体に用いて熱処理をして得られた複合酸化物には、エクス線回折図上R3-mに帰属される結晶相に加えて、 $21^\circ$ 付近（実際には $21 \pm 1.5^\circ$ ）に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相に由来すると考えられる回折線が、明確に認められるようになる。ここで、結晶相の標記に関し、本来は、3の上にバー“—”を付して表記すべきところ、本明細書では、便宜上、“R3-m”と表記することとする。

また、前記C<sub>o</sub>化合物からなる前駆体として酸化物又は炭酸化合物塩を選択すると、熱処理工程の温度によって固相反応が進行しやすく、且つ不純物が発生しにくいため、好ましい。一方、硝酸塩や炭酸塩を用いると、熱処理工程の温度によって濃縮され、前駆体の結晶構造を破壊する虞があるため、酸化物又は炭酸化合物塩を選択することが好ましい。

ここで、前記Li化合物としてLiOHを選択すると、LiOHの融点は $450^\circ\text{C}$ 程度と比較的低いので、前駆体の熱処理温度を特に高く設定することなく固相反応を進行させることができるため、好ましい。

また、本発明は、前記リチウム二次電池用正極活物質を用いた正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を用いた負極とを具備するリチウム二次電

池である。これにより、上述した正極活物質の特徴を備えたリチウム二次電池とすることができる。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ の組成を示す三元状態図であり、図2は、実施例6に係るリチウム二次電池用正極活物質のエックス線回折図であり、図3は、実施例6に係るリチウム二次電池用正極活物質の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明の正極活物質は、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、その関係を示す三元状態図上において、 $(a, b, c)$ が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.55, 0.45, 0)と点C(0.55, 0.15, 0.30)と点D(0.15, 0.15, 0.7)とを頂点とする四角形ABCDの線上または内部に存在する範囲の値であり、 $0.95 < x/(a+b+c) < 1.35$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する複合酸化物を含有することを特徴としている。

ここで、上記 $a$ 、 $b$ 及び $c$ の値は、原料に用いるそれぞれの遷移金属化合物の混合比を設定することによって、自在に反映させることができる。

また、前記複合酸化物は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有し、且つ、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折線図において、 $2\theta = 18.6 \pm 0.3^\circ$ の回折線強度( $m$ )に対する $2\theta = 21 \pm 1.5^\circ$ における回折線強度( $s$ )の比( $s/m$ )が0.04未満であることが好ましい。

前記比( $s/m$ )を0.04未満とするためには、上述したように、原料に用いる遷移金属原子中のMn比率を多くしすぎないこと、及び、後述するように、熱処理前の前駆体が $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造を主として含むものを用いることで達成できる。

また、前記複合酸化物は、 $N_2$ 吸着法によるBET比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

前記複合酸化物の比表面積を $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするためには、前駆体の熱処理工程において、熱処理温度や熱処理時間を後述する好ましい条件を超えないものとする事で達成できる。

また、前記複合酸化物は、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している粒子からなり、前記一次粒子は、最短辺に対する最長辺の寸法比が2以下である略立方体形状であって、且つ、前記一次粒子は、その平均直径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

即ち、前駆体の熱処理工程における固相反応の進行に伴い、前記寸法比は減少し、略立方体に近づく傾向がある。即ち、前記寸法比は前記固相反応の進行の程度とおおよそ相関するものである。前記寸法比が2以下である略立方体形状であって、且つ、前記一次粒子の平均直径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるものとするためには、前駆体の熱処理工程において、熱処理温度や熱処理時間を後述する好ましい条件を下回らないものとする事で達成できる。

正極活物質を構成する複合酸化物が上記した構成を備えていれば、その製造方法は限定されるものではないが、特に好ましい製造方法について以下に詳述する。

前記複合酸化物は、前駆体とLi化合物とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、遷移金属元素としてMn、Ni及び必要に応じてCoを有し、且つ、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造を有する化合物を主として含むものとする事が好ましい。

本発明の複合酸化物（正極活物質）を作製するために用いられる前記前駆体の好ましい形態とその作製方法について説明する。前記前駆体は、 $\text{Ni(OH)}_2$



型結晶構造におけるNiサイトに、Mn原子及び必要に応じてCo原子が、Ni原子と均一に配置された化合物であることが好ましい。ここで、前駆体結晶を構成するMn原子の価数は2価であることが好ましい。前駆体結晶が2価のMnを主として含むものとするにより、熱処理後の生成物中に不純物相である $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の生成を少なくすることができる。この $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ は4V付近において電気化学的に不活性な物質であり、複合酸化物の結晶構造を安定化する働きがあるものの、容量低下の要因となるため、複合酸化物（正極活物質）中に含まれる $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の含有量が多くなりすぎないようにすることが好ましいためである。

前記前駆体を作製する方法については、上記した条件を満たすものであれば特に限定されるものではないが、反応液として水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液中に少なくともNi及びMnを含んだ酸性水溶液を滴下して沈澱を形成させる「共沈法」を採用してもよい。「共沈法」において得られた沈澱物を乾燥することにより前駆体を得られる。「共沈法」を用いると、最終生成物である複合酸化物（正極活物質）としてLiの脱離・挿入反応に伴う結晶構造の安定性が高いものを得やすく、とりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。

「共沈法」を採用した場合において、前駆体が2価のMnを主として含むものとするためには、第一に、反応液のpHを1以上アルカリ性に保つことが重要である。なお、反応液のpHが上がりすぎると、沈澱物の生成速度が速くなりすぎ、前駆体の密度が下がる傾向となる。この観点から、反応液のpHは、1.3以下であるのが好ましく、1.2以下であるのがより好ましい。第二に、反応液を還元雰囲気中に保つことが極めて重要である。以上の条件により、Mnの価数が2価に保たれ、生成した沈澱物を乾燥した前駆体は $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型構造を主として含む結晶となる。上記の条件が保てないと、水や炭酸アニオン等のアニオン種が結晶構造内に取り込まれやすくなると共に、Mnの価数が増加しやすくなり、生成した沈澱物を乾燥した前駆体は $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型構造を多く含むもの

となる。反応液を還元雰囲気を保つ方法としては、反応液へヒドラジン等の還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たすことによって酸素を取り除き反応系内を還元雰囲気とすることができる。なお、反応溶液へヒドラジンなどの還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たす技術については、アルカリ電池用正極活物質を作製する方法を記載した特許文献13～16が知られている。

「共沈法」において、前駆体の原料となる遷移金属化合物としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであれば特に限定されないが、水に対する溶解度の高い金属塩を用いることが好ましい。溶解度の高い金属塩としては、Mn化合物としては酸化マンガ、炭酸マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガ等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を一例として挙げる事ができる。

また、「共沈法」において、反応液中にアンモニウムイオンを存在させておくことが好ましい。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することによって緩和されるため、結晶配向性がよく、組成が均一となり、二次粒子形状の整った沈殿を生成させることができる。なかでも、反応液中のアンモニウムイオン量を、該反応液内に存在するMn, Ni, Coといった原料に由来する金属イオン量に対して過剰とした条件下で結晶成長の核を発生させると、極めて均質で嵩高い沈殿物が生成するので好ましい。アンモニウムイオンを存在させる方法としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を反応液系内に投入することが挙げられる。逆に、アンモニウムイオンが存在しないと、前記金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となり、粒子形状が不均一で粒子内部組成の不均一な沈殿が生成する傾向がある。

なお、「共沈法」に係る反応条件のうち、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、酸化還元調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を若干制御することも可能である。

また、前記複合酸化物は、遷移金属元素としてMn及びNiを有し $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>型結晶構造を有する化合物を主として含む前駆体と、Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものとしてもよい。この場合、前記Co化合物からなる前駆体は、酸化物又は炭酸化物塩が好ましい。

Coの酸化物としては、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、四三酸化コバルトが、Coの炭酸化物としては、塩基性炭酸コバルトが挙げられる。

また、前駆体は、下記に例示するCo化合物上にMn及びNiの化合物を被覆処理することによって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させることによって作製できる。ここでのCo化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(II)、四三酸化二コバルト(III)ーコバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnの価数増加を抑えるため、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が基本的に必要であるが、すでにCo化合物が存在するので、条件によっては存在させる必要がない場合がある。

前駆体とLi化合物との混合については、各々の粉体を機械的に混合する方法を用いることができる。その混合比Li:(Mn+Ni+Co)は目的とする組成に応じて所定モル量必要となるが、LiMnO<sub>2</sub>とLiCoO<sub>2</sub>との固相に関する研究(非特許文献5参照)からも知見が得られるように、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>相の成長を抑制させるためにLi化合物をやや過剰量とすると良い。熱処理後の複合酸化物の原子比Li/(Mn+Ni+Co)が、結果として1.35未満、より好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.10以下とし、0.95超過となるようにすると、高いエネルギー密度と高い充放電サイクル性能を有するリチウム二次

電池用正極活物質とすることができる。前記比が 1.35 以上であると、活物質表面で過剰の Li 化合物が蓄積し、放電容量が低下する虞が高い。また前記が 0.95 以下であると、不足する電荷を補償するために酸素欠損が発生するなどして構造変化が起こるために、Li 移動が阻害され、電池性能が大きく低下する虞がある。

前駆体と Li 化合物との混合物の熱処理温度は、900℃以上1050℃以下が好ましく、より好ましくは950℃～1025℃である。熱処理温度が900℃未満であると、Li の移動を妨げる構造的要因が生じるためか、放電容量が低下するという問題を生じやすい。一方、熱処理温度を1050℃を超過しても合成が可能であるが、熱処理温度が1050℃を超えると、粒子の高密度化が進み電池性能が低下するという問題や、熱処理中にLi が揮発しやすいため目的とする組成の複合酸化物が得られにくいといった問題が生じやすい。さらに、熱処理温度が1050℃を超えると、結晶構造的にも前記6aサイトと6bサイトで原子交換が過度に起こるため電池性能は低下傾向を示す。以上の観点から、熱処理温度を950℃以上1025℃以下の範囲とすることによって、特に高いエネルギー密度を示し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池用正極活物質を合成することができるため好ましい。

熱処理時間は、3時間以上50時間以下が好ましい。熱処理時間が50時間を超えると、熱処理中にLi が揮発しやすいため目的とする組成の複合酸化物が得られにくく、実質的に電池性能が劣る傾向となる。一方、熱処理時間が3時間未満であると、結晶の発達が悪く、電池性能にも劣る結果となる虞がある。

熱処理雰囲気は、酸素を含んだ雰囲気とすることが好ましい。特に、熱処理工程のうち、同工程の終段にあたる温度を降下させる段階以降においては、生成した複合酸化物の結晶構造から酸素原子が脱離する傾向があるため、酸素を含んだ雰囲気とすることが極めて好ましい。酸素を含んだ雰囲気としては、空気が挙げられる。

本発明に係るリチウム二次電池は、リチウム二次電池用正極活物質を主要構成成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を主要構成成分とする負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)又はカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアシルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げら

れ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは２種類以上混合して用いることが可能である。

これらの塩の中で、 $\text{LiPF}_6$ は解離性に優れ、優れた伝導度が得られる点で好ましい。

また、 $\text{LiBF}_4$ は、 $\text{LiPF}_6$ と比較して解離度や伝導度は低いものの、電解液中に存在する水分との反応性が低いので、電解液の水分管理を簡素化することが可能であり製造コストを低減することが可能である点で好ましい。さらに、電極や外装材の腐食を引き起こすフッ酸発生の程度が少なく、外装材として金属樹脂複合フィルム等の $200\mu\text{m}$ 以下の薄い材料を採用した場合であっても、高い耐久性を有するリチウム二次電池が得られる点で好ましい。

あるいは、 $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiBF}_4$ と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いると、電解液の粘度をさらに下げることができる点、保存性を向上させる効果がある点で好ましい。

非水電解質中の電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有するリチウム二次電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

本発明のリチウム二次電池の正極には本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いた電極を使用する。正極に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質に加え、他の正極活物質を混合して用いてもよい。

正極は、前記正極活物質を導電剤及び結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、又は圧着して $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で、２時間程度加熱処理することにより作製される。

負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択しても良い。例えば、リチウム金属、リチウム合金（リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素の他、炭素材料（例えばグラフ

アイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 ( $d_{002}$ )	0.333 ~ 0.350 nm
a 軸方向の結晶子の大きさ $L_a$	20 nm 以上
c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c$	20 nm 以上
真密度	2.00 ~ 2.25 g/cm <sup>3</sup>

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

正極活物質の粉体及び負極材料の粉体は、平均粒子サイズ 100  $\mu$ m 以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で 10  $\mu$ m 以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサンの有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限

定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5  $\mu\text{m}$ の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化することでその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は



負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリーケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコート等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、1～500 $\mu\text{m}$ のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗

さが0.2  $\mu\text{m Ra}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極材料及集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

リチウム二次電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。リチウム二次電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

リチウム二次電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

また、リチウム二次電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

さらに、リチウム二次電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即

ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 $\mu\text{m}$ 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類〔酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩〕、ポリマー類〔ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等〕等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能（メタ）アクリレート〔エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等〕、3官能（メタ）アクリレート〔トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メ

タ) アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ (メタ) アクリレート等}、4 官能以上の多官能 (メタ) アクリレート {ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジグリセリンヘキサ (メタ) アクリレート等} が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で 1 官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸 {アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等}、不飽和スルホン酸 {スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等} 又はそれらの塩 (Li 塩、Na 塩、K 塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸を C 1 ~ C 18 の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール、ポリアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール等で部分的にエステル化したもの (メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1 級又は 2 級アミンで部分的にアミド化したもの (マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N, N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ) アクリル酸エステル [C 1 ~ C 18 の脂肪族 (メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等) アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル、又はアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等) 及びポリアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール) と (メタ) アクリル酸とのエステル]; (メタ) アクリルアミド又は N-置換 (メタ) アクリルアミド [(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等]; ビニルエステル又はアリルエステル [酢酸ビニル、酢酸アリル等]; ビニルエーテル又はアリルエーテル [ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等]; 不飽和ニトリル化合物 [(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル等]; 不飽和アルコール [(メタ) アリルアルコール

等]; 不飽和アミン [(メタ) アリルアミン、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等]; 複素環含有モノマー [N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等]; オレフィン系脂肪族炭化水素 [エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C6~C50)  $\alpha$ -オレフィン等]; オレフィン系脂環式炭化水素 [シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等]; オレフィン系芳香族炭化水素 [スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチルベン等]; 不飽和イミド [マレイミド等]; ハロゲン含有モノマー [塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等] 等が挙げられる。

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類 {ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類 {ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等}、グリシジリアミン類 {トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキシイド類 {エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキシイド類 {3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等} 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2-エチル-4-メチルイミダ

ゾール等}、ルイス酸錯体{三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等}等が挙げられる。

前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 (2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル 4, 4'-ジイソシアナート、ジアニジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リンジイソシアナート等が挙げられる。

前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類〔2官能化合物{水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物{グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物{ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物{2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど}、6官能化合物{ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物{スクロース等}〕、及びポリエーテルポリオール類〔前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド付加物}、ポリエステルポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸{アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸}との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール{ポリε-カプロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等}等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミ

ン類 {N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等}、環状モノアミン類 {ピリジン、N-メチルモルホリン等}、ジアミン類 {N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類 {N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類 {N, N, N' N'-テトラ (3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等}、環状ポリアミン類 {ジアザビシクロオクタン (DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 等} 等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

本発明に係るリチウム二次電池は、電解質を、例えば、リチウム二次電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とがリチウム二次電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなるリチウム二次電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極

及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

#### <実施例>

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極活物質、負極材料、正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

##### (実施例1)

密閉型反応槽に水を3L（リットル）入れた。さらにpH=11.6となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmで攪拌し、ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。またアルゴンガスを溶液内に流通し、溶存酸素を除去した。

一方、原料液を調整した。本実施例に用いる原料液は、マンガン濃度が0.633mol/L、ニッケル濃度が0.563mol/L、コバルト濃度が0.563mol/L、ヒドラジン濃度が0.0101mol/Lとなるように、硫酸マンガン(MnSO<sub>4</sub>)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO<sub>4</sub>)水溶液、硫酸コバルト(CoSO<sub>4</sub>)水溶液及びヒドラジン(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)水溶液を混合して得た。

反応槽内溶液の攪拌を続けながら、前記原料液を3.2ml/minの流量で前記反応槽内に連続的に滴下した。これと同期して、16mol/Lのアモニア水を0.2ml/minの流量で前記反応槽内に滴下した。また、前記反応槽内溶液のpHが11.6(±0.05)と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、溶液量が3.0Lと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。原料液の滴下開始から60時間経過後、且つ、5時間以内の間に、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、100℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の粉末を得た。エックス線回折測定の結果、該Ni-Mn-Co共沈前



駆体は、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた $\text{Ni-Mn-Co}$ 共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.1$ となるように秤量し、十分に混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で $1000^\circ\text{C}$ まで昇温後、 $1000^\circ\text{C}$ にて $15\text{ hr}$ 保持し、次いで $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で $600^\circ\text{C}$ まで冷却し、その後放冷し、 $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物は、空間群 $\text{R}\bar{3}\text{-m}$ に帰属される $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造が主体であった。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.36}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$ 組成を確認した。窒素吸着法によるBET比表面積は $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、走査型電子顕微鏡(SEM)によって前記複合酸化物の粒子を観察した結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の $100$ 点を球体近似して一次粒子径を求めたところ、 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ となった。

#### (実施例2)

マンガン濃度が $0.915\text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が $0.422\text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が $0.422\text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が $0.0101\text{ mol/L}$ となるように、硫酸マンガン( $\text{MnSO}_4$ )水溶液、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4$ )水溶液、硫酸コバルト( $\text{CoSO}_4$ )水溶液及びヒドラジン( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例1と同様にして $\text{Mn-Ni-Co}$ 共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、該 $\text{Mn-Ni-Co}$ 共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた $\text{Mn-Ni-Co}$ 共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.3$ となるように秤量し、実施例1と同様にして $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた $\text{Li-Mn-Ni-Co}$ 複合酸化物は、空間群 $\text{R}\bar{3}\text{-m}$ に帰属される $\text{Li}$

$\text{MnO}_2$ 構造に加えて、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相に由来すると見られる回折線が $21^\circ$ に認められた。 $2\theta = 18.6^\circ$ の回折線に対する $21^\circ$ の回折線の強度比を算出したところ、 $0.02$ となった。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.24}\text{O}_2$ 組成を確認した。BET比表面積は $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ となった。また、走査型電子顕微鏡観察の結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の100点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ となった。

### (実施例3)

マンガン濃度が $0.915\text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が $0.756\text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が $0.088\text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が $0.0101\text{ mol/L}$ となるように、硫酸マンガン( $\text{MnSO}_4$ )水溶液、硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4$ )水溶液、硫酸コバルト( $\text{CoSO}_4$ )水溶液及びヒドラジン( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例1と同様にして $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、該 $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈前駆体は、 $\beta-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.1$ となるように秤量し、実施例1と同様にして $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 構造に加えて、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相に由来すると見られる回折線が $22^\circ$ に認められた。 $2\theta = 18.6^\circ$ の回折線に対する $22^\circ$ の回折線の強度比を算出したところ、 $0.03$ となった。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 組成を確認した。BET比表面積は $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、走査型電子顕微鏡観察の結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の100点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ となった。

## (実施例 4)

マンガン濃度が  $0.792 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.352 \text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が  $0.616 \text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が  $0.0101 \text{ mol/L}$  となるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 水溶液及びヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体と水酸化リチウム水塩粉末とを原子比で  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.2$  となるように秤量し、実施例 1 と同様にして  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物は、空間群  $\text{R}\bar{3}\text{-m}$  に帰属される  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造が主に検出された。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$  組成を確認した。BET 比表面積は  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、走査型電子顕微鏡観察の結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の 100 点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $1.5 \mu\text{m}$  となった。

## (実施例 5)

マンガン濃度が  $0.616 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.352 \text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が  $0.792 \text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が  $0.0101 \text{ mol/L}$  となるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 水溶液及びヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  型結晶構造を主として含んでいるこ

とがわかった。

得られた $Mn-Ni-Co$ 共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で $Li/(Ni+Mn+Co)=1.2$ となるように秤量し、実施例1と同様にして $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される $\alpha-NaFeO_2$ 構造が主に検出された。ICP組成分析の結果、 $Li_{1.1}Mn_{0.3}Ni_{0.2}Co_{0.4}O_2$ 組成を確認した。BET比表面積は $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、走査型電子顕微鏡観察の結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の100点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ となった。

#### (実施例6)

マンガン濃度が $0.290\text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が $0.290\text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が $1.179\text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が $0.0101\text{ mol/L}$ となるように、硫酸マンガン( $MnSO_4$ )水溶液、硫酸ニッケル( $NiSO_4$ )水溶液、硫酸コバルト( $CoSO_4$ )水溶液及びヒドラジン( $NH_2NH_2$ )水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例1と同様にして $Mn-Ni-Co$ 共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、該 $Mn-Ni-Co$ 共沈前駆体は、 $\beta-Ni(OH)_2$ 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた $Mn-Ni-Co$ 共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で $Li/(Ni+Mn+Co)=1.0$ となるように秤量し、実施例1と同様にして $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた $Li-Mn-Ni-Co$ 複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される $\alpha-NaFeO_2$ 構造が主に検出された。ICP組成分析の結果、 $Li_{1.0}Mn_{0.165}Ni_{0.165}Co_{0.67}O_2$ 組成を確認した。BET比表面積は $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ となった。また、走査型電子顕微鏡観察した結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の100点

を球体近似して平均直径を求めたところ、 $2.0 \mu\text{m}$ となった。

#### (実施例 7)

マンガン濃度が  $0.880 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.880 \text{ mol/L}$  となるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液及び硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして  $\text{Mn}-\text{Ni}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Mn}-\text{Ni}$  共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた  $\text{Mn}-\text{Ni}$  共沈前駆体と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) と  $\text{LiOH}$  とが原子比で  $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.0:0.165:0.165:0.67$  となるよう遊星運動型粉体混合機を用いて混合し、実施例 1 記載と同条件で熱処理することで  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  複合酸化物を作製した。エックス線回折測定の結果、該  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  複合酸化物は、空間群  $\text{R}\bar{3}\text{-m}$  に帰属される  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造が主に検出された。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.165}\text{Ni}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$  組成を確認した。BET 比表面積は  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  となった。また、走査型電子顕微鏡観察した結果、ほぼ立方体形状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している様子が観測された。一次粒子の任意の 100 点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $1.8 \mu\text{m}$  となった。

#### (実施例 8)

マンガン濃度が  $0.880 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.440 \text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が  $0.440 \text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が  $0.0101 \text{ mol/L}$  となるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 水溶液及びヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いて、反応槽内の不活性ガスバブリングを行わなかったことを除いては実施例 1 と同様にして  $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、 $2\theta=20^\circ$  付近の強い回折線に加えて、1

0° 付近と 22° 付近にも回折線が認められ、該 Mn-Ni-Co 共沈前駆体は、 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>に加えて $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>型結晶構造が共に形成していることがわかった。

得られた Mn-Ni-Co 共沈前駆体と水酸化リチウム一水塩粉末とを原子比で  $Li / (Ni + Mn + Co) = 1.1$  となるように秤量し、実施例 1 と同様にして Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、空間群 R3-m に帰属される  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造に加えて、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相に由来すると見られる回折線が 22° に認められた。2 $\theta$  = 18.7° の回折線に対する 22° の回折線の強度比を算出したところ、0.06 となった。ICP 組成分析の結果、Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> 組成を確認した。BET 比表面積は 0.6 m<sup>2</sup>/g となった。また、走査型電子顕微鏡観察により観測される一次粒子の任意の 100 点を球体近似して平均直径を求めたところ、2.0  $\mu$ m となった。

#### (比較例 1)

マンガン濃度が 1.055 mol/L、ニッケル濃度が 0.352 mol/L、コバルト濃度が 0.352 mol/L、ヒドラジン濃度が 0.0101 mol/L となるように、硫酸マンガン (MnSO<sub>4</sub>) 水溶液、硫酸ニッケル (NiSO<sub>4</sub>) 水溶液、硫酸コバルト (CoSO<sub>4</sub>) 水溶液及びヒドラジン (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして Mn-Ni-Co 共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた Mn-Ni-Co 共沈前駆体は、 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた Mn-Ni-Co 共沈前駆体と水酸化リチウム一水塩粉末とを原子比で  $Li / (Ni + Mn + Co) = 1.3$  となるように秤量し、実施例 1 と同様にして Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、空間群 R3-m に帰属される  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造に加えて、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相に由来すると見られる回折線が 21° に認められた。2 $\theta$  = 18.6° の回折線に対

する  $21^\circ$  の回折線の強度比を算出したところ、 $0.04$  となった。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  組成を確認した。BET 比表面積は  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、走査型電子顕微鏡観察により観測される一次粒子の任意の  $100$  点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $2.4 \mu\text{m}$  となった。

#### (比較例 2)

マンガン濃度が  $0.704 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.176 \text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が  $0.880 \text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が  $0.0101 \text{ mol/L}$  となるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 水溶液及びヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体と水酸化リチウム-水塩粉末とを原子比で  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.3$  となるように秤量し、実施例 1 と同様にして  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果空間群  $R\bar{3}-m$  に帰属される  $\text{LiMO}_2$  構造に加えて、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相に由来すると見られる回折線が  $22^\circ$  に認められた。 $2\theta=18.7^\circ$  の回折線に対する  $22^\circ$  の強度比を算出したところ、 $0.03$  となった。ICP 組成分析の結果、原料に用いた金属比と同じ金属組成を確認した。BET 比表面積は  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、走査型電子顕微鏡観察により観測される一次粒子の任意の  $100$  点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $2.1 \mu\text{m}$  となった。

#### (比較例 3)

マンガン濃度が  $0.352 \text{ mol/L}$ 、ニッケル濃度が  $0.176 \text{ mol/L}$ 、コバルト濃度が  $1.231 \text{ mol/L}$ 、ヒドラジン濃度が  $0.0101 \text{ mol/L}$  /

Lとなるように、硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4$ ) 水溶液、硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ ) 水溶液、硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) 水溶液及びヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 水溶液を混合して得た原料液を用いたことを除いては実施例1と同様に  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体を作製した。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られた  $\text{Mn-Ni-Co}$  共沈前駆体と水酸化リチウム一水塩粉末とを原子比で  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.2$  となるように秤量し、実施例1同様に  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有し、空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造が主に検出された。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  組成を確認した。BET比表面積は  $0.8\text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、走査型電子顕微鏡観察により観測される一次粒子の任意の100点を球体近似して平均直径を求めたところ、 $2.6\text{ }\mu\text{m}$  となった。

実施例1～8及び比較例1～3に係る複合酸化物（正極活物質）の諸物性を表1にまとめて示す。また、上記実施例及び比較例で作製した  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物組成について、組成式； $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$  における  $a$ ,  $b$ ,  $c$  の値として図1の三元状態図上に併せて示す。



表 1

正極活物質	Li <sub>x</sub> Mn <sub>a</sub> Ni <sub>b</sub> Co <sub>c</sub> O <sub>2</sub> における組成				Li-Mn-Ni-Co複合酸化物		
	x	a	b	c	回折線強度比 (s/m)	BET比表面積 m <sup>2</sup> /g	一次粒子径 μm
実施例 1	1.1	0.360	0.320	0.320	----	0.5	2.6
実施例 2	1.3	0.520	0.240	0.240	0.02	0.6	1.5
実施例 3	1.1	0.520	0.430	0.050	0.03	0.6	0.8
実施例 4	1.2	0.450	0.200	0.350	----	0.5	1.5
実施例 5	1.2	0.350	0.200	0.450	----	0.4	1.4
実施例 6	1.0	0.165	0.165	0.670	----	0.4	2.0
実施例 7	1.0	0.165	0.165	0.670	----	0.5	1.8
実施例 8	1.1	0.500	0.250	0.250	0.06	0.6	2.0
比較例 1	1.3	0.600	0.200	0.200	0.04	1.5	2.4
比較例 2	1.3	0.400	0.100	0.500	0.03	0.3	2.1
比較例 3	1.2	0.200	0.100	0.700	----	0.8	2.6

\*回折線強度比の欄の“----”は、回折線sが検出されなかったことを意味する。

#### (リチウム二次電池の作製)

実施例及び比較例で得られたそれぞれのLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を正極活物質として用いて電池を作製した。正極活物質、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、重量比85:10:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ20μmのアルミニウム箔集電体上の一方の面に塗布し、約25℃の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、再び約25℃の常温中で自然乾燥後、さらに減圧下130℃で12時間乾燥した後、プレス加工し、1cm<sup>2</sup>の円盤状に裁断し、正極とした。

負極材料である人造黒鉛(平均粒径6μm、エックス線回折法による面間隔(d

0.02) 0.337 nm、c 軸方向の結晶子の大きさ (Lc) 55 nm) 及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) を重量比 95 : 5 の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて十分混練し、負極ペーストを得た。次に、前記負極ペーストを厚さ 15  $\mu$ m の銅箔集電体上厚さ 12  $\mu$ m の電解銅箔の一方の面に塗布し、約 25℃ の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、再び約 25℃ の常温中で自然乾燥後、さらに減圧下 130℃ で 12 時間乾燥した後、プレス加工し、1 cm<sup>2</sup> の円盤状に裁断し、負極とした。

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩である LiPF<sub>6</sub> を 1 mol/l の濃度で溶解させ、非水電解質を作成した。前記電解質中の水分量は 20 ppm 未満とした。

上述した部材を用いてコイン型リチウム二次電池を露点が -50℃ 以下の乾燥雰囲気下において作製した。正極は正極集電体の付いた正極缶に圧着して用いた。負極は負極集電体の付いた負極缶に圧着して用いた。上記正極、負極、電解質及びセパレータを用いて直径 20 mm、厚さ 1.6 mm のコイン型リチウム二次電池を作製した。

(本発明電池 1～7 及び比較電池 1～3)

上記方法により、実施例 1～7 及び比較例 1～3 で得られた Li-Mn-Ni-C<sub>o</sub> 複合酸化物を正極活性物質として用いて作製したリチウム二次電池をそれぞれ本発明電池 1～7 及び比較電池 1～3 とする。

(充放電サイクル試験)

本発明電池 1～7 及び比較電池 1～3 をそれぞれ多数個作製し、低率での充放電を 10 サイクル行った。このときの充電条件は、電流 0.11 tA、電圧 4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流 0.1 I tA、終止電圧 3.0 V の定電流放電とした。ここで、10 サイクル目の放電容量 (mAh) を表 2 に示した。

続いて、11サイクル目以降は高率での充放電サイクル試験を行った。充電条件は、電流5.0ItA、電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流5.0ItA、終止電圧2.5Vの定電流放電とした。5.0ItA充放電サイクル11サイクル目と60サイクル目の放電容量(mAh)、及び、前記11サイクル目の放電容量に対する前記60サイクル目の放電容量の百分率を「容量維持率(%)」として、表2に併せて示した。

表 2

電池	10サイクル目	11サイクル目	60サイクル目	容量維持率 %
	放電容量 mAh/g (0.1 ItA)	放電容量 mAh/g (5.0 ItA)	放電容量 mAh/g (5.0 ItA)	
本発明電池 1	140	91.0	90.4	99.3
本発明電池 2	130	91.0	82.6	90.8
本発明電池 3	139	97.3	95.9	98.6
本発明電池 4	130	97.5	96.0	98.5
本発明電池 5	137	109.6	108.0	98.5
本発明電池 6	156	124.8	121.6	97.4
本発明電池 7	156	124.8	121.6	97.4
比較電池 1	60	36.0	6.0	16.7
比較電池 2	100	70.0	45.5	65.0
比較電池 3	145	116.0	104.0	89.7

(元素構成と電池性能の関係)

表2に示した電池試験の結果によれば、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の組成を、本発明が規定する組成領域範囲内とした本発明電池は、前記組成領域範囲外とした比較電池に比べて、高い放電容量を有し、且つ、5.0ItAという超高率充放電を50サイクル繰り返しても、容量保持率90%以上という驚異的

な充放電サイクル安定性を示した。

上記した全ての実施例及び比較例にかかる  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物のエクス回折図は、前記したように、いずれも  $R\bar{3}-m$  に帰属される回折線を観測し、この中で、実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 に係る  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物のエクス回折図は、空間群が  $R\bar{3}-m$  に帰属される結晶相に加えて、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相に由来すると見られる回折線が  $2\theta = 21^\circ$  付近に認められた。

このうち、実施例 1, 2 及び比較例 1 において、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に基づくと考えられる結晶相が観察された原因については、複合酸化物中の Mn 元素の比率が高いため、Mn 原子が結晶格子内で不安定な配位子場を形成し、熱処理工程中の固層反応の段階で  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の共晶が起こったものと推察される。ここで、これらの複合酸化物を正極活物質として用いた本発明電池 1, 2 及び比較電池 1 について電池性能を比較すると、比較電池 1 は本発明電池 1, 2 に比べ、放電容量、高率充放電性能、充放電サイクル性能共に、明らかに劣るものであった。このことから、Mn 比率を 0.55 以下とすることが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を多く含みすぎず、良好な電気化学的性能を有したリチウム二次電池用正極活物質とするための限界条件と認められた。

一方、比較例 2 において、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に基づくと考えられる結晶相が観察された原因については、Ni 元素比率が低いために単一結晶系として存在し難い組成領域であり、且つ、Mn 元素比率が比較的高いことと関連しているものと推察される。ここで、組成が近接している比較例 2 と実施例 5 を取り上げ、比較電池 2 と本発明電池 5 との電気化学的性能を比較すると、比較電池 2 は、本発明電池 5 に比べ、放電容量、高率充放電性能、充放電サイクル性能共に、明らかに劣るものであった。同様の傾向は、組成が近接している比較例 3 と実施例 6 を取り上げ、比較電池 3 と本発明電池 6 との電気化学的性能を比較した場合にもいえる。このことから、Ni 比率を 0.15 以上とすることが、良好な電気化学的性能

を有したリチウム二次電池用正極活物質とするための限界条件と認められた。

本発明電池 1～7 の中でも、本発明電池 6、7 は特に高い放電容量と安定した充放電サイクル性能を示している。このことから、本発明で規定する組成領域のうち、組成式； $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$  において  $c/(a+b+c) \geq 0.5$  とすることによって、特に高いエネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を兼ね備えた性能を発揮できる正極活物質が得られることがわかった。

なお、上記した全ての実施例及び比較例において、 $2\theta = 18.6^\circ$  付近の回折 (A) のピーク位置は  $18.6^\circ \pm 0.3^\circ$  と極めて狭い範囲に分布し、 $2\theta = 44.1^\circ$  付近の回折線 (B) のピーク位置も  $44.1 \pm 1^\circ$  と極めて狭い範囲に分布した。これらの回折線 A、B の強度比 (B/A) を求めると、0.65 から 0.95 の範囲となった。以上のことから、いずれも結晶が十分に発達していることが示唆された。実施例 6 にかかる  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物のエクス線回折図を図 2 に示す。ここで、前記強度比 (B/A) は、これらの複合酸化物の粉体をプレス処理する前の状態で測定したものである。これらの複合酸化物の粉体をプレス処理すると、上記強度比の値は大きく低下することが確認されている。実施例 6 にかかる  $\text{Li-Mn-Ni-Co}$  複合酸化物の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 3 に示す。この写真より、最短辺に対する最長辺の寸法比が 2 以下である略直方体形状の一次粒子が寄り集まって二次粒子を形成している様子を観察できる。

以上詳述したように、本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供することができる。また、本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

なお、本発明にかかる正極活物質は、5V (v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 付近の

電位においても結晶構造が安定であり、より高いエネルギー密度が達成できる可能性がある。本発明者らは、充電電圧について上記した4.2Vに代えて4.6Vとしたものについて現在試験中であるが、数十サイクル経過時点においても、容量低下が小さく極めて良好な充放電サイクル性能を示している。

なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上記したの実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

#### <産業上の利用可能性>

本発明によれば、上記問題点を解決するためになされたものであって、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池用正極活性物質を提供することができる。また、本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 組成式； $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、その関係を示す三元状態図上において、 $(a, b, c)$ が点A（0.5, 0.5, 0）と点B（0.55, 0.45, 0）と点C（0.55, 0.15, 0.30）と点D（0.15, 0.15, 0.7）とを頂点とする四角形ABCDの線上または内部に存在する範囲の値であり、 $0.95 < x / (a + b + c) < 1.35$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する複合酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

2. 前記複合酸化物は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を含有し、且つ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折線図において、 $2\theta = 18.6 \pm 0.3^\circ$ の回折線強度（m）に対する $2\theta = 21 \pm 1.5^\circ$ における回折線強度（s）の比（s/m）が0.04未満であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。

3. 前記複合酸化物は、 $\text{N}_2$ 吸着法によるBET比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のリチウム二次電池用正極活物質。

4. 前記複合酸化物は、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している粒子からなり、前記一次粒子は、最短辺に対する最長辺の寸法比が2以下である略直方体形状であって、且つ、前記一次粒子は、その平均直径が $0.6 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

5. 前記複合酸化物は、前駆体と $\text{Li}$ 化合物とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、遷移金属元素として $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 及び必要に応じて $\text{Co}$ を有し、且つ、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 型結晶構造を有する化合物を主として含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

6. 前記複合酸化物は、遷移金属元素として $\text{Mn}$ 及び $\text{Ni}$ を有する前駆体と、

Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものであって、前記前駆体は、 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>型結晶構造を有する化合物を主として含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

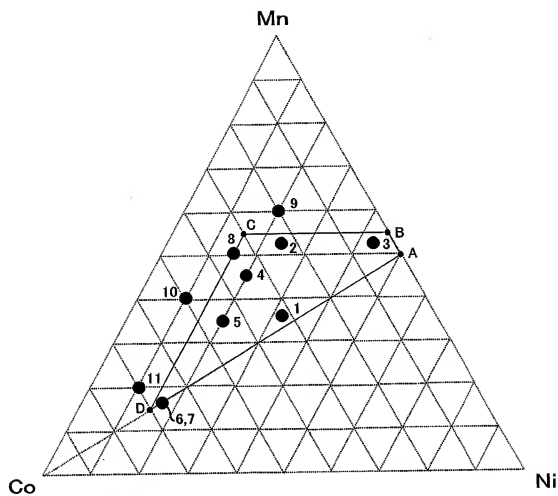
7. 前記Co化合物からなる前駆体は、酸化物又は炭酸化物塩であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

8. 前記Li化合物は、LiOHであることを特徴とする請求の範囲第5項～第7項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いた正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を用いた負極とを具備したリチウム二次電池。



図 1



1 ; 実施例 1	2 ; 実施例 2
3 ; 実施例 3	4 ; 実施例 4
5 ; 実施例 5	6 ; 実施例 6
7 ; 実施例 7	8 ; 実施例 8
9 ; 比較例 1	10 ; 比較例 2
11 ; 比較例 3	

図 2

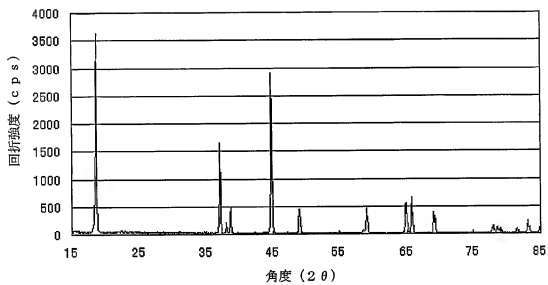
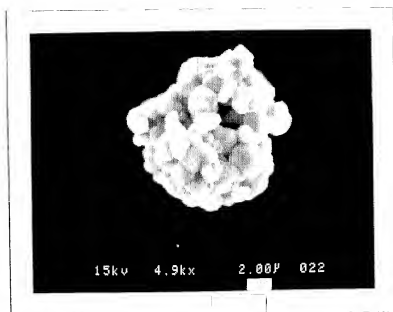


図 3



—  
2 μ m

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12171

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/48, 4/58, 4/02, 10/40, C01G53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/48, 4/58, 4/02, 10/40, C01G53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2003-45424 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0014] to [0028]; examples (Family: none)	1,3-9
E,X	JP 2003-45414 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0014] to [0027]; examples (Family: none)	1,3-9
E,X	JP 2003-34536 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0010] to [0024], [0039]; examples (Family: none)	1,3-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document number of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 27 February, 2003 (27.02.03)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2003 (18.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12171

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2003-2664 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0010] to [0020]; examples (Family: none)	1,3-9
P,X	JP 2002-151076 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Comparative example 22; Par. No. [0034] & EP 1207575 A2 & US 2002/86210 A1	1,5,8,9
P,X	EP 1193782 A2 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April, 2002 (03.04.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0020] to [0023]; examples & JP 2002-110253 A & US 2002/61443 A1 & CN 1345101 A	1,3-9
P,X	JP 2002-100358 A (Seikemikaru Kabushiki Kaisha), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0017] to [0020]; examples (Family: none)	1,3,5-9
P,X	JP 2002-100357 A (Seikemikaru Kabushiki Kaisha), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0016] to [0019]; examples (Family: none)	1,3,5-9
P,X	JP 2002-100356 A (Seikemikaru Kabushiki Kaisha), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0019] to [0022]; examples (Family: none)	1,3,5-9
P,X	EP 1180810 A2 (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 February, 2002 (20.02.02), Par. Nos. [0123] to [0130]; examples & JP 2002-60223 A & US 2002/22183 A1	1,3,5-9
E,X	JP 2003-31219 A (Yuasa Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1 to 7; examples (Family: none)	1-9
P,X	JP 2002-42813 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims 1 to 18; full description; drawings (particularly, Fig. 16) (Family: none)	1,3-9
A	EP 872450 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 October, 1998 (21.10.98), Claims & JP 10-289731 A & US 6040090 A	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12171

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-55211 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims 1, 2; examples (Family: none)	1-9
A	JP 8-37006 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims 1, 2; examples (Family: none)	1-9
A	JP 10-116615 A (Sony Corp.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-9
X	Yoshiya MAKIMURA, Tsutomu KOTSUKI, "Lithium·Nickel· Manganese Fukugo Sankabutsu no Gosei to Characterization", Dai 41 Kai Battery Symposium in Japan, 20 November, 2000 (20.11.00), pages 460 to 461	1,5-9
X	Tsutomu KOTSUKI, Yoshiya MAKIMURA, Kingo ARIYOSHI, "Lithium·Nickel·Manganese Fukugo Sankabutsu no Insertion Denkyoku Kino", Dai 41 Kai Battery Symposium in Japan, 20 November, 2000 (20.11.00), pages 462 to 463	1,9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, C01G 53/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, C01G 53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所に関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2003-45424 A (三菱化学株式会社) 2003.02.14 請求項1-8、段落0014-0028、実施例など (ファミリーなし)	1, 3-9
E, X	JP 2003-45414 A (三菱化学株式会社) 2003.02.14 請求項1-5、段落0014-0027、実施例など (ファミリーなし)	1, 3-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日目の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.02.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

電話番号

03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2003-34536 A (三菱化学株式会社) 2003.02.07 請求項1-7、段落0010-0024、0039、実施例など (ファミリーなし)	1, 3-9
E, X	JP 2003-2664 A (三菱化学株式会社) 2003.01.08 請求項1-5、段落0010-0020、実施例など (ファミリーなし)	1, 3-9
P, X	JP 2002-151076 A (日本電池株式会社) 2002.05.24 比較例22、段落0034など ( & EP 1207575 A2 & US 2002/86210 A1 )	1, 5, 8, 9
P, X	EP 1193782 A2 (三洋電機株式会社) 2002.04.03 請求項1-3、段落0020-0023、実施例など ( & JP 2002-110253 A & US 2002/61443 A1 & CN 1345101 A )	1, 3-9
P, X	JP 2002-100358 A (セイケミカル株式会社) 2002.04.05 請求項1-4、段落0017-0020、実施例など (ファミリーなし)	1, 3, 5-9
P, X	JP 2002-100357 A (セイケミカル株式会社) 2002.04.05 請求項1-4、段落0016-0019、実施例など (ファミリーなし)	1, 3, 5-9
P, X	JP 2002-100356 A (セイケミカル株式会社) 2002.04.05 請求項1-4、段落0019-0022、実施例など (ファミリーなし)	1, 3, 5-9
P, X	EP 1180810 A2 (日産自動車株式会社) 2002.02.20 段落0123-0130、実施例など ( & JP 2002-60223 A & US 2002/22183 A1 )	1, 3, 5-9
E, X	JP 2003-31219 A (株式会社マコーホレーション) 2003.01.31 請求項1-7、実施例など (ファミリーなし)	1-9
P, X	JP 2002-42813 A (松下電器産業株式会社) 2002.02.08 請求項1-18、及び明細書全体及び図面 (特に図16) (ファミリーなし)	1, 3-9
A	EP 872450 A1 (三洋電機株式会社) 1998.10.21 特許請求の範囲など ( & JP 10-289731 A & US 6040090 A )	1-9



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-55211 A (日立マクセル株式会社) 1997.02.25 請求項 1, 2、実施例など (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-37006 A (三洋電機株式会社) 1996.02.06 請求項 1, 2、実施例など (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-116615 A (ソニー株式会社) 1998.05.06 請求項 1-7 など (ファミリーなし)	1-9
X	牧村 嘉也、小槻 勉、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物 の合成とキャラクタリゼーション、第41回電池討論会 講演要旨 集、2000.11.20、p.460-461	1, 5-9
X	小槻 勉、牧村 嘉也、有吉 欽吾、リチウム・ニッケル・マンガン 複合酸化物のインサーション電極機能、第41回電池討論会 講 演要旨集、2000.11.20、p.462-463	1, 9